

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164448 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2104/79

(51) Int.Cl.5

B 32 B 15/14

(22) Indleveringsdag: 22 maj 1979

B 65 D 90/08

(41) Alm. tilgængelig: 24 nov 1979

F 17 C 3/00

(44) Fremlagt: 29 jun 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 maj 1978 FR 7815303

(71) Ansøger: *TECHNIGAZ; 2, rue de la Bresle; 78310 Maurepas, FR

(72) Opfinder: Michel *Kotcharian; FR

(74) Fuldmægtig: Lehmann & Ree A/S

(54) **Lagdelt kompositmateriale i form af et tæt halvfabrikat til anvendelse som barrierebeklædning på vægge i beholdere til kryogene væsker**

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2608459

(57) Sammen drag:

2104-79

Et lagdelt konstruktionsmateriale til kryogene rum i form af tyn-
de bøjelige ark, plader eller bånd omfatter to yderlag af et fibrøst
materiale, navnlig glasfiber, med en tykkelse på 0,3 til 0,6 mm, og
et metallisk mellemlag, navnlig af aluminium, med en tykkelse på 0,04
til 0,10 mm.

Konstruktionsmaterialet fremstilles ved at anbringe mod hinanden
tilgrænsende ark på en sådan måde, at deres perifere rande anbrin-
ges ovenpå hinanden, og at der anbringes et klæbemiddel mellem de
to fibrøse yderlags rande, som er i gensidig kontakt, således at klæ-
bemidlet trænger ind mellem fibrene i de to fibrøse yderlag, og der-
ved sikrer en meget stærk sammenbinding af de mod hinanden tilgræn-
sende ark efter afbinding af klæbemidlet.

Konstruktionsmaterialet er anvendeligt som primær eller sekun-
dær uigennemtrængelighedsbarriere til sammensatte vægge i kryogene
beholdere.

DK 164448 B

Den foreliggende opfindelse angår et lagdelt kompositmateriale i form af et tæt halvfabrikat, der foreligger som forholdsvis tynde og bøjelige ark, bånd eller baner og med mindst ét mellemlag af aluminiumfolie i kontakt med to slut- eller yderlag af glasfiber-
5 tekstil og eventuelt et fjerde dæklag af en elastomer anbragt på et af yderlagene, til anvendelse som en barrierebeklædning på vægge i beholdere til kryogene væsker.

Sådanne kompositmaterialer er navnlig anvendelige til dannelse af en
10 primær uigennemtrængelighedsbarriere på en termisk isolerende, sammensat væg i en kryogen beholder.

For at kunne udfylde denne funktion på tilfredsstillende vis må kompositmaterialerne kunne klare de mekaniske belastningskrav, der
15 opstår ved store temperatursvingninger, som de forekommer ved fyldning og tømning af beholderen med kryogene væsker.

Fra DE offentliggørelsesskrift nr. 2.608.459 kendes lagdelte kompositmaterialer af den indledningsvis angivne art, og hvori de ydre
20 lag har en tykkelse på ca. 0,3 mm, og mellemlaget har en tykkelse på nogle hundreddele mm. Disse kendte kompositmaterialer har imidlertid haft vanskeligt ved at kunne klare ovennævnte mekaniske belastningskrav ved de omhandlede store temperatursvingninger.

Med den foreliggende opfindelse har det nu vist sig muligt at
25 tilvejebringe et kompositmateriale, som ud over at udvise stor tæthed også er i stand til at klare de mekaniske belastningskrav, der opstår ved store temperatursvingninger.

Dette opnås med kompositmaterialet med de indledningsvis angivne
30 karakteristika, når det ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at de to slutlag har en tykkelse på 0,3 til 0,6 mm, og at mellemlaget har en tykkelse på 0,04 til 0,10 mm.

Ved dette valg af indbyrdes stærkt afvigende tykkelser for de
35 forskellige materialelag, der opfylder hver sin funktion, når kompositmaterialet anvendes som tæthedsbarrierelag på vægge i kryogene beholdere (jvf. nærmere herom i det følgende), har det overraskende vist sig, at der ikke forekommer noget brud på materi-

alet, når det udsættes for stærkt svingende temperaturer, på trods af de stærkt forskellige termiske udvidelseskoefficienter og trækstyrker for aluminiumfolien henholdsvis glasfibertekstilarkene. Dette skyldes formentlig, at det specifikke valg af materiale-
5 tykkelser for aluminiumfolien henholdsvis glasfibertekstilarkene bevirker, at glasfibertekstilarkenes overflademønster under fremstillingsprocessen for kompositmaterialet indpræges i aluminiumfolien, således at denne i tværsnit bibringes en bølgeform, som forhindrer en beskadigelse af materialet på trods af de ved
10 ovennævnte temperatursvingninger opståede trækspændinger.

En fordelagtig udførelsesform for kompositmaterialet ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at det fjerde (eventuelle) lag af elastomer, der dækker et af de to yderlag af glasfibertekstil, er af
15 elastomer polyurethan, polychloropren eller elastomer chlorsulfoneret polyethylen og har en tykkelse på mellem 0,3 og 1 mm.

Blandt disse elastomerer foretrækkes polyurethaner af polyethertypen, som f.eks. den, der kendes under den kommercielle
20 betegnelse "Adipréne", polychloroprener, navnlig kendt under den kommercielle betegnelse "Néoprèn", og chlorsulfoneret polyethylen, såsom den, der kendes under den kommercielle betegnelse "Hypalon".

Ved fremstilling af en beklædning med det lagdelte kompositmateriale ifølge opfindelsen anbringes mod hinanden grænsende ark således, at
25 deres perifere rande overlapper hinanden, og der anbringes et klæbemiddel mellem disse rande, som er i indbyrdes kontakt, således at klæbemidlet trænger ind imellem fibrene i de fibrøse yderlag og efter tørring frembringer en solid og uigennemtrængelig sammenbin-
30 ding af kompositmaterialearkene.

Andre mål og kendetegn for eller fordele ved den foreliggende opfindelse ifølge dens foretrukne udførelsesformer er anført i det
følgende.

35

Med den udførelsesform, i hvilken glasfiberlagene udgør to yderlag i det lagdelte kompositmateriale, frembringes der overraskende let en til kryogene beholdere særligt uigennemtrængelig beklædning ved sideordnet anbringelse af materialeark med deres perifere rande

overlappende hinanden ved overlejring, idet samlingen udføres ved hjælp af et klæbemiddel ved omgivelsestemperatur uden anvendelse af nævneværdigt tryk.

- 5 Denne bemærkelsesværdige fordel skyldes det lagdelte kompositmateriale symmetriske konstruktion i denne udførelsesform, eftersom denne konstruktion tillader gensidig kontakt mellem de to ru yderlag, der udgøres af fibre, hvorfor sammenbindingskraften er maksimal, dels som følge af den ikke-glatte overflade på de to betragtede lag, 10 hvilket muliggør en fortrinlig sammenbinding af de to lag langs de perifere rande af arkene i det lagdelte kompositmateriale, og dels som følge af klæbemidlets indtrængning i hvert af de to lag på begge sider af deres grænseflade, hvilket netop muliggøres af lagenes porøse struktur.

- 15 Under disse forhold kan en meget tilfredsstillende sammenbinding opnås uden anvendelse af et ydre tryk og uden opvarmning, idet samlingen af arkene med lethed kan udføres manuelt.

- 20 Med det ovenfor angivne lagdelte kompositmateriale undgås desuden den ved limning af ark med udvendigt glatte overflader iboende risiko for spaltning af samlingerne langs de perifere rande af kompositmaterialearkene.

- 25 I det følgende beskrives den kritiske karakter af de ovenfor angivne forskellige tykkelser for opnåelse af gode egenskaber med hensyn til bøjelighed, mekanisk holdbarhed og uigennemtrængelighed for det lagdelte kompositmateriale ifølge den foreliggende opfindelse.

- 30 For det første vil anvendelsen af lag af glasfibre med en tykkelse på mindre end 0,3 mm give disse en trækstyrke, som er utilstrækkelig til at modstå belastningsspændinger, der frembringes i niveau med samlingerne mellem de termisk isolerende paneler i en termisk isolerende sammensat væg, på hvilke det lagdelte kompositmateriale 35 ifølge den foreliggende opfindelse som en primær eller sekundær uigennemtrængelighedsbarriere er anbragt, hvilke belastninger skyldes termiske kontraktioner påtvunget af panelerne; desuden vil sådanne glasfiberlag ikke være i stand til at modstå belastninger eller påvirkninger frembragt ved hændelige brud eller revnedannelser

i et underliggende, termisk isolerende underlagspanel.

På den anden side bør tykkelserne af glasfiberlagene ikke være over ca. 0,6 mm, eftersom de belastningsspændinger, der skyldes termisk kontraktion af materialet, i det tilfælde, hvor der anvendes tykkelser med den ovenfor angivne værdi, ville kunne medføre brud på isolationen i niveau med den termisk isolerende vægs diedriske vinkler (rumvinkler), hvor de forankringer, der muliggør fastgørelse af membranen og tilbagetagelse af de påvirkninger, der skyldes den termiske kontraktion, befinder sig; med andre ord, en tykkelsesgrænse med denne værdi for hvert af lagene tillader at bibringe det lagdelte kompositmateriale ifølge opfindelsen en tilstrækkelig bøjelighed til at tåle de nævnte belastningspåvirkninger uden brud.

Anvendelsen af et for tykt mellemlag med en tykkelse over ca. 0,10 mm vil medføre påvirkninger, der skyldes termisk kontraktion, og som ville kunne forårsage et brud på isolationen i de diedriske vinkler. Desuden vil en sådan tykkelse føre til et mere stift kompositmateriale og gøre dets anvendelse mindre nem.

På den anden side vil anvendelsen af et mellemlag med en tykkelse på mindre end ca. 0,04 mm medføre alvorlig risiko for fremkomst af porøsitet i laget, hvilket vil medføre, at det samlede, lagdelte kompositmateriale vil miste sin uigennemtrængelighed.

Da mellemlaget er af aluminium, kan det ovennævnte tykkelsesinterval opnås ved valsning af aluminiumark med store dimensioner, f.eks. med en bredde, der går op til 1,50 m, hvilket muliggør opnåelse af ark af det lagdelte kompositmateriale ifølge opfindelsen med et stort overfladeareal.

Hvad angår elastomerlaget, der i et materiale med fire lag benyttes som dæklag af et fibrøst yderlag, bør det bemærkes, at en tykkelse under 0,3 mm ikke tillader dette elastomerlag at opfylde sin funktion som mekanisk beskyttelse af et fibrøst lag af glasfibre, idet en tykkelse under ca. 0,3 mm ikke muliggør opnåelse af en tilstrækkelig modstandsdygtighed over for afskrabning. På grund af uregelmæssigheder i grænsefladen mellem fiberlaget og elastomerlaget vil elastomerlaget nødvendigvis være af variabel tykkelse, idet

tykkelsen vil være minimal ud for udbulinger og spidser i overfladen af det fibrøse lag, således at den mekaniske beskyttelse er dårlig i visse lokale områder, og elastomeren vil mere eller mindre hurtigt blive fjernet ved afskrabning ud for disse områder, således at
 5 glasfibrene blotlægges, hvilket medfører risiko for brud på disse. Når tykkelsen af elastomerlaget ligger mellem 0,3 og 1 mm, er - i modsætning hertil - alle underliggende områder i det fibrøse glasfiberlag fuldstændigt beskyttet, og der er ingen risiko for brud på dette lag.

10

Anvendelsen af glasfibre i forhold til andre fibertyper er begrundet i glasfibrene høje mekaniske styrke i forhold til disse andre fibres med undtagelse af fibre af aromatiske polyamider eller
 15 aramider, som f.eks. dem, der kendes under den kommercielle betegnelse "Kevlar", der fremstilles af duPONT de NEMOURS. Selv om sidstnævnte fibre har en højere mekanisk styrke end den for glasfibre, har de imidlertid uheldigvis også en Young's modul og en termisk udvidelseskoefficient, der er meget større end dem for
 20 glasfibre, hvilket medfører fremkomst af belastninger, der skyldes termiske spændinger, og som er meget større end dem, der frembringes ved termisk kontraktion i tekstil af glas, når det lagdelte kompositmateriale udgør en uigennemtrængelighedsbarriere, der dækker et termisk isolerende underlagspanel i en termisk isolerende sammensat væg i en kryogen beholder lige over disse panelers samlinger.
 25 Glasfibre frembyder følgelig en samling af optimale karakteristika, der betinger deres anvendelse ved dannelsen af kompositmaterialet ifølge den foreliggende opfindelse.

Selv om laget eller lagene af glasfibre i det lagdelte kompositmateriale ifølge den foreliggende opfindelse kan have forskellige
 30 strukturer er teksturen fortrinsvis den for et vævet tekstil af glasfibre på grund af dets større mekaniske bestandighed.

Det bør ligeledes bemærkes, at kompositmaterialet ifølge den foreliggende opfindelse har en fortrinlig modstandsdygtighed mod cyklisk
 35 træthed, og at dets uigennemtrængelighed over for væsker og gasser er betydeligt meget bedre i forhold til den for andre bøjelige membraner, som anvendes til termisk isolerende sammensatte vægge i kryogene beholdere ifølge den hidtil kendte teknik. Ved en

- trykforskel på 1 bar mellem de to sider af et membranmateriale opnås således de nedenfor anførte resultater for gennemgangseffekten, d.v.s. gennemsivet mængde pr. m² membran og pr. joule (fransk: débit de fuite), D i tilfældet med en membran ifølge den foreliggende opfindelse med to yderlag af glasfibertekstil og et mellemlag af aluminium henholdsvis i tilfældet med membraner af "Mylar" (kommerciel betegnelse for et produkt fremstillet af duPONT de NEMOURS), silikoneelastomer henholdsvis butylgummi:

10	Materiale ifølge opfindelsen:	$D = 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{J} \cdot \text{m}^2$
	membran af "Mylar":	$D = 12 \text{ cm}^3/\text{J} \cdot \text{m}^2$
	membran af silikoneelastomer:	$D = 3,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^3/\text{J} \cdot \text{m}^2$
	membran af butylgummi:	$D = 1,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{J} \cdot \text{m}^2$

- 15 Hertil kommer, at de ovenfor nævnte kendte membraner er vanskelige at anvende i betragtning af, at samlingen af arkene i de tilsvarende materialer for at danne en sammenhængende membran kræver anvendelse af en svejsnings- eller limningsproces under anvendelse af tryk, hvilket - som anført tidligere - ikke er tilfældet ved materialet ifølge den foreliggende opfindelse.

- 25 I nedenstående tabel er anført trækstyrkekarakteristikaene for det lagdelte kompositmateriale ifølge den foreliggende opfindelse i den udførelsesform, der svarer til anvendelsen af to yderlag af glasfibertekstil og et mellemlag bestående af et aluminiumark, hvor hvert af glasfiberlagene har en tykkelse på 0,3 mm, medens aluminiumarket har en tykkelse på 0,04 mm.

30	Trækstyrke	Forsøgstemperatur	
		20°C	-196°C
35	Nødvendig belastning til brydning af 1 meter membran	15 ton	26 ton
		Brudspænding σ_R	3000 bar 5250 bar

P a t e n t k r a v

1. Lagdelt kompositmateriale i form af et tæt halvfabrikat, der foreligger som forholdsvis tynde og bøjelige ark, bånd eller baner
5 og med mindst ét mellemlag af aluminiumfolie i kontakt med to slut- eller yderlag af glasfibertekstil og eventuelt et fjerde dæklag af en elastomer anbragt på et af yderlagene, til anvendelse som en barrierebeklædning på vægge i beholdere til kryogene væsker, k e n -
d e t e g n e t ved, at de to slutlag har en tykkelse på 0,3 til
10 0,6 mm, og at mellemlaget har en tykkelse på 0,04 til 0,10 mm.

2. Lagdelt kompositmateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det fjerde (eventuelle) lag af elastomer, der dækker et af
de to yderlag af glasfibertekstil, er af elastomer polyurethan,
15 polychloropren eller elastomer chlorsulfoneret polyethylen og har en tykkelse på mellem 0,3 og 1 mm.

20

25

30

35